

r.0
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.


As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Water-soluble or water-dispersible graft polymers, their preparation and their use

Patent Number: ☐ US4612352
Publication date: 1986-09-16
Inventor(s): SCHAEFER PAUL (CH); ABEL HEINZ (CH); GUTH CHRISTIAN (CH); STEHLER ALBERT (FR)
Applicant(s):: CIBA GEIGY CORP (US)
Requested Patent: ☐ JP59062614
Application Number: US19840673212 19841119
Priority Number (s): CH19820004116 19820706
IPC Classification:
EC Classification: C08F283/06, C11D3/37E, D06P1/60, D21C3/28, D21H17/53
Equivalents: BR8303606, CA1221183, DE3364940D, ☐ EP0098803, B1, ☐ ES8502136, JP1962762C, JP6086503B, ZA8304889

Abstract

Water-soluble or water-dispersible graft polymers comprising at least 20% by weight, based on said graft polymer, of a hydrophilic graft constituent bonded to a carbon atom and at least one hydrophobic radical which is bonded to the graft constituent via a polyglycol ether chain, the polyglycol ether chain

containing 2 to 200  groups. These graft polymers can be used individually, as mixtures or in combination with other active substances as, for example, antifoams, antistatic agents, builders, emulsifiers, padding assistants, wetting agents, paper deaerators, sludge dewatering assistants, textile assistants, greying inhibitors or detergents.

09 日本国特許庁 (JP)

特許出願公開

02 公開特許公報 (A)

昭59-62614

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 08 F 283/06 7167-4 J
2/22 7102-4 J
C 08 L 51/08 7167-4 J
C 11 D 3/37 6660-4 H
D 06 P 1/60 6859-4 H

43公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 28 頁)

④水溶性または水中分散性グラフト重合体、その製造法及び用法

①特 願 昭58-121745
②出 願 昭58(1983)7月6日
優先権主張 ③1982年7月6日④スイス(C H)⑤4116/82-3
⑦発 明 者 パウル・シエーフアー
スイス国リーヘン4125コルンフ
エルトストラッセ11
⑧発 明 者 ハインツ・アベル
スイス国ライナツハ4153エガー

⑦発 明 者 テンストラッセ5
クリスティアン・グート
スイス国バーゼル4052インデン
・クロスターマツテン26
⑧発 明 者 アルベール・ステーリン
フランス国ロゼノー68300リュ
・ド・ブージュ6
⑨出 願 人 チバーガイギ・アクチエンゲゼ
ルシャフト
スイス国バーゼル4002クリベツ
クストラッセ141
⑩代 理 人 弁理士 岡部正夫 外5名

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1 発明の名称

水溶性または水中分散性グラフト重合体、
その製造法及び用法

2 特許請求の範囲

1. グラフト重合体の重合を基体として少な
くとも20重量%の水溶性の、1個の炭素
原子に結合された、グラフト成分と、該グ
ラフト成分と2乃至200の-C-C-O
-基を有するポリグリコールエーテル鎖を
介して結合されている少なくとも1つの水
溶性基とを有することを特徴とする水溶
性または水中分散性グラフト重合体。

2. 該グ ラフト成分が炭素の水溶性付与基を
有していることを特徴とする特許請求の範
囲第1項に記載のグラフト重合体。

3. その幹鎖内に、1個の水溶性置換基を持
つ陽イオン性、陰イオン性、両性または非
イオン性ポリアルキレンオキシド付加鎖の

置換と、該ポリグリコールエーテル鎖の各
炭素原子にグラフトされた、エチレン不飽
和基の重合可能なスルホン基またはカルボ
ン基またはその縮水物から由来した構造異
素の置換とを含有していることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項または2項に記載
のグラフト重合体。

4. その幹鎖内に、1個の水溶性置換基を持
ちそしてその第2末端にドロキシシル基が非
置換である非イオン性ポリアルキレンオキ
シド付加鎖の置換を含有していることを特
徴とする特許請求の範囲第3項に記載のグ
ラフト重合体。

5. その幹鎖が、少なくとも8個の炭素原子
を有する脂肪族モノアルコール、3乃至6
個の脂肪族アルコール、場合によってはア
ルキル、ベンジルまたはフェニルによつて
置換されたフェノールまたは8乃至22個
の炭素原子を有する脂肪族の1モルにアル
キレンオキシド2乃至200モルを付加し

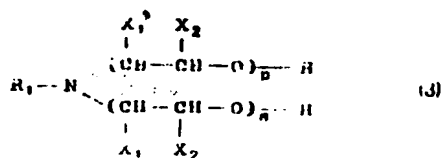
に付加物の残基から成ることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のグラフト重合体。

6. その併進が、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは脂肪族の1モル、あるいはアルキル部分に全部で4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至40モルを付加した付加物の残基からなることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載のグラフト重合体。

7. その併進内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、または少なくとも1つのベンジル基、フェニル基または少なくとも4個の炭素原子を有するアルキル基を持つフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至100モルを付加した付加物の残基またはその塩の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

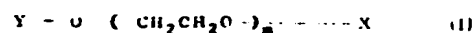
れたものであり、そしてこの付加物は遊離塩、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として存在する)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のグラフト重合体。

10. その併進内に、式



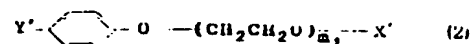
(式中、 n_1 は10乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルを意味し、 X_1 と X_2 とはその一方が水素またはメチルそして他方が水素を意味し、そして p と q とは $p+q$ の合計が5乃至25である数値を意味する)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

8. その併進内に、式



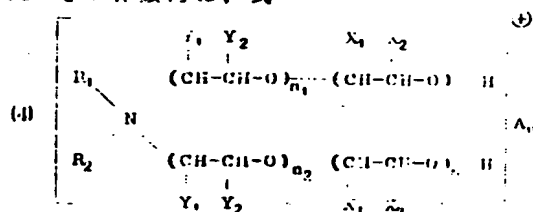
(式中、 Y は8乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、アルキル部分に4乃至16個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたは α -フェニル-フェニルを意味し、 X は酸素含有無機塩の残基または有機塩の残基を意味し、そして m は2乃至40好ましくは2乃至15の数である)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のグラフト重合体。

9. その併進内に、式



(式中、 Y' はオクチルまたはノニルを意味し、 m は2乃至15の数を意味し、そして X' は硫酸またはオルトリン酸から誘導さ

11. その併進内に、式



(式中、

R_1 は10乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、

R_2 は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル、2乃至4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはベンジル、

Y_1 と Y_2 とは一方が水素そして他方がフェニル、

X_1 と X_2 とは一方が水素またはメチルそして他方がフェニル、

n_1 は硫酸または有機塩時に硫酸根または有機スルホン酸の陰イオン、

n_1 と n_2 とは0または1、そして

と。とは。の合計が5乃至25である（以下略である）の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

12. その幹鎖内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ単位エステル残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

13. その幹鎖内に、グラフトされたモノマーとして5乃至50個の炭素原子を有するモノカルボン酸として好ましくはグラフトされたメタクリル酸またはアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載のグラフト重合体。

14. その幹鎖内にグラフトされたアクリル酸

した、或いは10乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに3乃至40モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を、そして幹鎖内に、そのグラフト重合体の重量を基準にして少なくとも30重量パーセントのグラフトされたアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

18. 幹鎖としてオクチルフェノールまたはノニルフェノールの1モルに2乃至35モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載のグラフト重合体。

19. 特許請求の範囲第1項乃至18項のいずれかに記載のグラフト重合体を含有することを特徴とする水性の分散またはエマルジョン。

20. 水溶性または水中分散性グラフト重合体の製造法において、

を含有することを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のグラフト重合体。

15. その幹鎖内に5乃至80重量パーセントの陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物を、そして幹鎖内に95乃至200重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至14項のいずれかに記載のグラフト重合体。

16. その幹鎖内に5乃至50重量パーセントのポリアルキレンオキシド付加物を、そして幹鎖内に95乃至500重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載のグラフト重合体。

17. その幹鎖内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、またはアルキル部分に4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルに2乃至40モルのエチレンオキシドを付加

(1) 1つの疎水基と2乃至200の-CH₂-CH₂-O-基とを有する1つのポリグリコールエーテル鎖とを含有している非イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性のポリアルキレンオキシド付加物を、

(2) グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも20重量パーセントの、疎水基を含有するエチレン不飽和性で重合可能なモノマーと一緒にし、そして反応の存在で重合させることを特徴とする方法。

21. 触媒として遊離基形成剤または触媒の開始剤、好ましくは過酸化ジベンゾイルを使用することを特徴とする特許請求の範囲第20項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な水溶性または水中分散性グラフト重合体、その製造方法およびその多様な用途たとえばバツディング染色助剤、染整助剤、緩衝剤、洗剤、泡防止剤または風乾剤としての使用に関する。

本発明によるグラフト重合体は下記により特徴づけられる

すなわち、グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも20重量パーセントの親水性の、1つの炭素原子に結合された、グラフト（接木）成分と、そのグラフト成分と1つのポリグリコールエーテル鎖を介して結合された少なくとも1つの疎水性の鎖とを有し、該ポリグリコールエーテル鎖は2乃至200の—CH₂—CH₂—リ—基を含有している。

本発明の新規なグラフト重合体は好ましくは水溶性である。しかしながら、その重合体の構造および存在する親水性の鎖によつては水性溶液中に分散された形態でも存在することができる。親水性グラフト成分は、好ましくは水溶性を付与する親水性たとえばカルボキシル基および／またはスルホン基を有する。

本発明によるグラフト重合体は、一方において、1つのいわゆる幹鎖を有し、そして他

方において、ポリグリコールエーテルの各炭素原子にグラフトされた親水性鎖の連鎖を有し、その幹鎖が1つの疎水性鎖を有する陽イオン性、陰イオン性、両性または好ましくは非イオン性のポリアルキレンオキシド付加物であり、そしてグラフトされた親水性鎖がエチレン不飽和性の重合可能な親水性を有するモノマー例えば単量体スルホン酸あるいは好ましくはカルボン酸またはその無水物から由来している生成物である。

親鎖の導入に必要なそれらモノマーは、それぞれ単独で使用してもまた互に混合して使用してもよい。

陰イオン性アルキレンオキシド付加物の場合には、それは好ましくは非イオン性または陽イオン性アルキレンオキシド付加物の親水性媒体である。たとえば、親鎖または有鎖酸を含むアルキレンオキシド付加物の親水性エーテルまたは好ましくはエステル類である。特にエチレンオキシドおよび／またはプロピレ

ンオキシドあるいはスチレンオキシドを、全部で少なくとも4個、好ましくは少なくとも12個の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基を有する有機ヒドロキシル化合物、カルボキシル化合物、アミノ化合物および／またはアミド化合物あるいはこれらの混合物に付加した付加物の親水性エーテルまたはエステルである。これら親水性エーテルまたはエステルは、遊離の鎖の形態あるいは塩の形態たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩の形態でありうる。

上記の陰イオン界面活性剤はそれ自体公知の方法で製造することができる。たとえば、上記の有機化合物に少なくとも2モル、好ましくは2モル以上たとえば10乃至100モルのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを、あるいは任意の順序で段階的にエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを付加し、そして次にその付加生成物をエーテル化またはエステル化し、所望の場合はさらに得

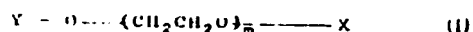
られたエーテルまたはエステルを塩に変換することによつて製造される。付加を受ける生体物質としては次のものが考慮される：

高級脂肪族アルコールたとえば8乃至22個の炭素原子を有するアルカノールまたはアルケノール、炭素原子が2乃至9個の2個から6個までの脂肪族アルコール、脂肪族アルコール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、全部で少なくとも4個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のアルキル置換基を持つアルキルフェノール、8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族、炭素原子が少なくとも8個の脂肪族および／または環式脂肪族炭化水素基を含有するアミン、特にそのような基を含有する脂肪族アミン、ヒドロキシアルキルアミン、ヒドロキシアルキルアミドおよび脂肪族またはシカルボン酸のアミドアルキルエステルおよびポリアルキル化アリールオキシカルボン酸。

特に適当な陽イオン性ポリアルキレンオキ

シド付加物は、0乃至2個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モルあるいは少なくとも1個のベンジル基あるいはフェニル基あるいは好ましくは少なくとも4個の炭素原子を有するアルキル基を持つフェノールたとえばベンジルフェノール、ジベンジルフェノール、シベンジル-(ノニル)-フェノール、トリベンジルフェノール、ブチルフェノール、トリブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ペンタデシルフェノール等のフェノールの1モルに2乃至100モル好ましくは50モルまでのエチレンオキシドを付加したポリ付加物の塩性エステルまたはその塩である。これらの塩性エステルは単独または混合物として使用することができる。

好ましい陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物は下記式(1)で表わされる。



式中、

Yは8乃至22個の炭素原子を有するアル

コール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、アラキジルアルコール、ペヘニルアルコール等のごとき炭素原子が8乃至22個、特に8乃至18個の脂肪族アルコールである。

炭酸基Xは、例えばマレイン酸、コハク酸、スルホコハク酸等のごとき低分子量ジカルボン酸から生じた基でありそして1つのエステル架橋を介して分子のエチレンオキシド部分に結合されている。また、Xは特に無炭の多塩基たとえば硫酸あるいは特に好ましくはオルトリン酸からの炭酸基でもありうる。

炭酸基Xは、遊離酸の形態であることも塩の形態であることもできる。塩は、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等でありうる。特に例示すればリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリメチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等である。

キルまたはアルケニル。アルキル基は4乃至16個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたはリ-フェニルフェニル。

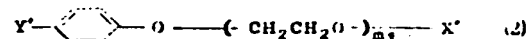
Xは例えば硫酸または好ましくはリン酸のごとき炭素有無炭酸の炭酸基またはリン酸の炭酸基。そして

mは2乃至40、好ましくは2乃至15の数である。

アルキルフェニル中のアルキル基はパラ位置に存在するのが好ましい。アルキルフェニル中のアルキル基は、ブチル、ヘキシル、n-オクチル、p-tert-オクチル、p-iso-ノニル、デシルまたはドデシルでありうる。好ましいのは8乃至12個の炭素原子を有するアルキル基、特にオクチル基またはノニル基である。

式(1)の陰イオン界面活性剤を製造するための脂肪族アルコールの例は、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアル

特に好ましい陰イオン界面活性剤は下記式(2)で表わされる。



式中、

Yはオクチルまたはノニル。

mは2乃至15の数。

X'は硫酸または好ましくはオルトリン酸から由来した炭酸基を意味し、そしてこの界面活性剤は遊離酸、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として存在する。

特に興味のあるものは、p-ノニルフェノールの1モルに5乃至12モルのエチレンオキシドを付加した付加物の塩性リン酸エステルである。

上記した陰イオン性アルキレンオキシド付加物は、本発明によるグラフト重合体の製造のためにそれぞれ単独に、あるいは互に結合して使用することができる。

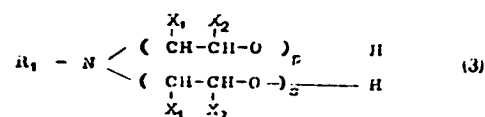
陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物としては、2個またはそれ以上好ましくは2

乃至5個の塩基性窒素原子を有するモノアミンまたはポリアミンが導出される。これらアミンは少なくとも1つの副位の窒素に該当するポリグリコールエーテル類と少なくとも1個の塩基性（強水性）置換基たとえば乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルを含有しているものであり、そして部分的または完全に四酸化されていることができる。

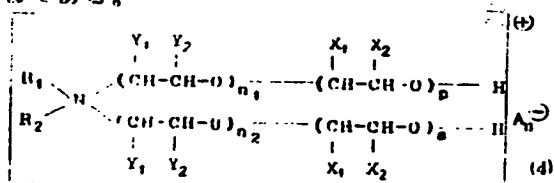
これらの陽イオン性アルキレンオキシド付加物もそれ自体公知であるかあるいはそれ自体公知の方法で製造することができる。たとえば、そのアルキル基またはアルケニル基が好ましくは10乃至22個の炭素原子を有する対応する脂肪族アミン例えばドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、試脂アミン、アラキシルアミン、ペヘニルアミンまたはオレイルアミンあるいはジ-、トリ-またはテトラ-アミンたとえばドデシルプロピレンジアミン、

オクタデシルエチレンジアミンまたはオクタデシルジエチレントリアミンを、多くとも120モルのアルキレンオキシド例えばプロピレンオキシド、特に好ましくはエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物と反応させるか、あるいはたとえば1乃至2モルのスチレンオキシドおよび多くとも35モルの上記に開示したアルキレンオキシドと反応させ、そして所望の場合には続いて常用四酸化剤たとえばハロゲン化-メチル、-エチルまたは-ベンジル、硫酸ジエチル、特に好ましくは硫酸ジメチル、ハロゲンヒドリンあるいはクロロアセトアミドのごときハロゲンカルボンはアミドと反応させることによつて製造することができる。

好ましいのは下記式(3)のオキシアルキル化脂肪族アミン



あるいは下記式(4)の第Ⅳアンモニウム化合物である。



上記の式(3)および(4)において、

R_1 は1乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、

R_2 は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル、2乃至4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはベンジル、好ましくはメチル、

Y_1 と Y_2 とは、一方が水系そして他方がフェニル、

X_1 と X_2 とは、一方が水系またはメチル、そして他方が水系、

$A_n^{(+)}$ は無機酸または有機酸の陽イオン、特に硫酸根または有機スルホン酸の陽イオン、

例えばクロライドイオン、ブロマイドイオン、ベンゼンスルホナートイオン、p-トルエンスルホナートイオン、メタンスルホナートイオン、

n_1 と n_2 とは0または1そして

p と q とは整数であり、 $p + q$ の合計は5乃至25である。

上記式(3)および(4)において、 R_1 は好ましくは12乃至18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり、特にオクタデシルまたはオクタデセニルが好ましい。 X_1 と X_2 とは水系であるのが好ましい。 $p + q$ の合計は好ましくは5乃至20である。

n_1 と n_2 とは好ましくは一方が1そして他方が0である。

陽性のアルキレンオキシド付加物としては、たとえば2個またはそれ以上、好ましくは2乃至5個の塩基性窒素原子を有し、塩基性窒素原子1個につき少なくとも1つの対応する酸性、エーテル化またはエステル化されたボ

リグリコールエーテル類および少なくとも1個の水素を含有しているモノアミンまたはポリアミンが考慮される。これらのアミンはさらに場合によつては部分的または完全に四級化されているもよい。

かかる両性界面活性剤の中では、好ましくは12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンまたは脂肪族アミン化合物たとえば脂肪アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ塩酸エステルが特に好ましい。

本発明によるグラフト重合体の中で好ましいものは、1個の水素を持ち、そしてその第2の末端ヒドロキシル基がアシル化たとえばアセチル化されているかあるいは特に好ましくは非置換である少なくとも1つの非イオン性アルキレンオキシド付加物からなる種類を有しているものである。かかる非イオン界面活性剤は、少なくとも8個の炭素原子を有する脂肪族モノアルコール、3個から6個ま

でアルコールの例としてはオキソアルコール特に2-エチルヘキサノール、トリメチルヘキサノール、トリメチルノニルアルコール、ヘキサデシルアルコールあるいはまたアルファオールが挙げられる。

アルキレンオキシドと反応させることができるその他の脂肪族アルコールとしては、特にグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、エリトリール、ペンタエリトリール、マンニトールおよびソルビトールが挙げられる。3乃至6個のアルコールはプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドあるいは両者の混合物と反応させるのが好ましい。

非置換であるかまたは置換されているフェノールの適当な例としてはフェノール、ベンジルフェノール、*n*-ブフェニルフェノールあるいはそのアルキル基部分に全部で4乃至16個好ましくは4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールが挙げられる。ア

ルの脂肪族アルコール、非置換またはアルキル、ベンジルまたはフェニルによつて置換されたフェノールあるいは8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族の1モルに、2乃至200モルアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを付加したアルキレンオキシド付加物であるのが適当である。

上記の非イオン界面活性剤の製造のための脂肪族モノアルコールの例は、少なくとも8個好ましくは12乃至22個の炭素原子を有する水不溶性モノアルコールである。これらのアルコールは飽和または不飽和そして分枝状または直鎖状のものであることができ、単独または混合して使用することができる。さらに、アルキレンオキシドと反応させるアルコールは天然アルコールでも合成アルコールでもよい。天然アルコールの例はミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコールであり、合

成アルコールの例はブチルフェノール、トリブチルフェノール、オクチルフェノール、特にノニルフェノールである。

好適な脂肪族は8乃至12個の炭素原子を有するものであり、飽和または不飽和であることができる。たとえば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、デセン酸、ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸であり、好適にはリノレイン酸である。

非イオン界面活性剤としては例えは下記のものが挙げられる：

12乃至22個の炭素原子を有する両性不飽和または飽和脂肪族アルコール、脂肪族または脂肪族アミドあるいはノフェニルフェノールまたはそのアルキル基部分が少なくとも4個、好ましくは4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールに、好ましくは2乃至40モルのアルキレンオ

キシド付ドエチレンオキシド(各エチレン
オキシド単位はスチレンオキシドおよび/
またはプロピレンオキシドのごとき試成エ
ポキシドによつて置き換えられてもよい)
を付加した付加物;

8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族
と少なくとも1個のヒドロキシ低級アルキ
ル基を有する第1または第2アミンとの反
応生成物のアルキレンオキシド付加物(こ
の場合、ヒドロキシアルキルアミンと脂肪
族との反応の個のモル比は1:1でもある
いは1より大、たとえば1:1:1乃至2:
1であつてもよい);

3乃至6個の炭素原子を有する3乃至6
価の脂肪族アルコールたとえばグリセソ
またはペンタエリトリールにプロピレンオ
キシドを付加した付加物(この場合、その
ポリプロピレンオキシド付加物は250乃
至1800好ましくは400乃至900の
平均分子量を有する)。

しい例としては、フマル酸、マレイン酸、イ
タコン酸、さらにはメサコン酸、シトラコン
酸、グルタコン酸、メチレンマロン酸が挙げ
られる。これらの酸の無水物の例としては、
特に無水マレイン酸が挙げられる。

上記に該当するスルホン酸の例としては、
ビニルスルホン酸又は2-アクリルアミド-
2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。

好ましい酸は、3乃至5個の炭素原子を有
するモノカルボン酸、特にメタクリル酸およ
びより好ましくはアクリル酸である。

本発明によるグラフト重合体のうちで特別
に興味のあるものは、その種類として、12
乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコ
ールの1モル、あるいはそのアルキル部分に
全部で4乃至12個の炭素原子を有するアル
キルフエノールの1モル、に2乃至40モル
のエチレンオキシドを付加した、あるいはよ
り好ましくは10乃至22個の炭素原子を有
する脂肪族アミンの1モルにエチレンオキシ

ドに相当な非イオン界面活性剤は、12乃
至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコ
ールまたは脂肪族の1モル、あるいはアルキル
部分に全部で4乃至12個の炭素原子を有す
るアルキルフエノールの1モル、に2乃至
40モルのエチレンオキシドを付加した付加
物である。

種類としての上記のポリアルキレンオキシ
ド付加物にグラフトされるモノマー(補填)
を溶入するために使用されるエチレン不飽和
の重合可能なカルボン酸またはスルホン酸と
しては、1つのエチレン不飽和脂肪族基を含
有しそして好ましくは多くとも7個の炭素原
子を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸、そ
れらの無水物ならびにスルホン酸が考慮され
る。モノカルボン酸の例としてはアクリル酸、
メタクリル酸、 α -ハロゲンアクリル酸、2-
ヒドロキシエチルアクリル酸、 α -シアノ
アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸が挙げ
られる。エチレン不飽和ジカルボン酸の好ま

し5乃至25モルを付加した付加物の残基を
有し、そしてその鎖として、そのグラフト
重合体の塩基を基準にして少なくとも50重
量%、好ましくは少なくとも50重量%、特
に好ましくは50乃至95重量%のグラフト
されたアクリル酸を含有するものである。

これらの生成物のうちでは、その種類とし
てオクチルフエノールまたは特にノニルフエ
ノールの1モルに2乃至35モルのエチレン
オキシドを付加した付加物の残基を有するも
のが好ましい。その付加物は所望の場合には
アセチル化されることもできる。

本発明によるグラフト重合体はそれ自体公
知の方法によつて製造される。好ましくはそ
の製造は次のとき方法によつて行なわれる。
すなわち、

(1) 1個の疎水性と2乃至200の- $\text{C}-$
 $\text{C}-\text{O}-$ 基を有する1つのポリグリコールエ
ーフル鎖とを有している陰イオン性、陽イオ
ン性、両性または非イオン性ポリアルキレン

オキシド付加物と。

(2) グラフト重合体の製造を簡単にして少なくとも20重量%のエチレン性の不飽和で重合可能な且つ水素含有するモノマー例えは対応するカルボン酸、その無水物またはスルホン酸とを一緒にし、そして触媒の存在下、好ましくは40乃至100℃の温度で重合するのである。

触媒としては、好ましくは有機鉛形成性触媒または無機の開始剤が使用される。このフリーラジカル重合を促進するために適当な量の開始剤の例を以下に示す。

脂肪族対称形アゾ化合物たとえばアゾービス・イソブチロニトリル、アゾービス・2-メチル-バレロニトリル、1, 1'-アゾービス-1-シクロヘキサニトリルおよび2, 2'-アゾービス・イソ酪酸アルキルエステル；対称形ジアシル過酸化物たとえば過酸化-アセチル、-ピロピオニルまたは-ブチリル、過酸化ベンゾイル、ブロム-、ニトロ-、メ

チル-またはメトキシ過酸化ベンゾイルならびに過酸化ラウロイル；対称形ペルオキシジカーボネートたとえばジエチル-、ジイソプロピル-、ジシクロヘキシル-およびジペンシル-ペルオキシジカーボネート；*tert*-ブチルペルオクソエート、*tert*-ブチルペルベンゾエートまたは*tert*-ブチルフェニルペルアセテートならびにペルオキシジカルバメートたとえば*tert*-ブチル-*H*-（フェニルペルオキシ）-カルバメートまたは*tert*-ブチル-*N*-（2, 3-ジクロロ-または-4-クロロ-フェニル-ペルオキシド）-カルバメート。その他の適当な有機過酸化物は*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-クメンペルオキシドおよび*tert*-ブチルペルピバレートである。

適当な無機開始剤は過酸化水素、ペル硫酸塩またはペルオキシ二硫酸塩である。

好ましい開始剤（活性剤）は過酸化ジベンゾイルとペルオキシ二硫酸カリウムとである。

これらの活性剤は出発物質に対して一般に0.1乃至10重量%、好ましくは0.5乃至2重量%の量で使用される。

グラフト重合は不活性雰囲気中、例えば窒素の存在下で実施するのが有利である。

本グラフト重合体は一般に乾固分20乃至30重量%の溶液またはエマルジョンとして得られ、そして組成によつては乾燥後に白いワックス状またはざらざらした硬質な膜となる。

本発明によるグラフト重合体は溶液として使用された陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物を5乃至80重量%、そしてグラフトされた側鎖を95乃至200重量%含有しうる。本発明により使用されるポリアルキレンオキシド付加物は、一般に平均分子量が80乃至8800、好ましくは80乃至4400特に

好ましくは80乃至1500のポリグリグリコールエーテル鎖を有する。

好ましいグラフト重合体は、溶液として使用されたポリアルキレンオキシド付加物の濃度を5乃至50重量%そして側鎖としてグラフトされたモノマーを50乃至95重量%含有する。

本新規なグラフト重合体製造のための出発物質として使用されるポリアルキレンオキシド付加物は陰イオン性、両性、陽イオン性または非イオン性でありうる。またグラフトされるモノマーは、例えばカルボン酸塩および/またはスルホン酸塩を有しうる。その製造に使用されうる出発物質が多岐多様であるので、それに応じて本新規グラフト重合体も種々の異なる特性を有することができ、それ故にその用途としては種々の用途が考慮される。

例えば、本発明によるグラフト重合体は塩工業、ガス沈降のごとき工業プロセスおよび精糖工業の分野において腐防止剤として使

することができる、さらに成膜または粉末状の成膜用液剤あるいは塗料およびじゅうたんの用液剤に使用することもできる。すなわち、たとえばビルダーとして単独または他の剤と組合わせて使用することができる。組合わせとしては、リン酸塩特に水溶性アルカリ金はリン酸塩（ポリまたはピロリン酸塩）のごとき成膜効果促進物質および／またはケイ酸塩との組合わせ、あるいはセツケンたとえばカリウムセツケン、アミノオキシド、漂白剤（ペル酸塩、過酸化剤または水和物）および／またはけい酸漂白剤との組合わせなどが考慮される。また、本発明によるグラフト重合体を他の公知界面活性剤、分散剤、タンパク含有物質あるいは好ましくはアクリル酸またはマレイン酸の単独重合体たとえばポリ無水マレイン酸と組合わせて成膜液に添加することも考えられる。成膜液に添加して使用する場合には、さらにアクリル酸とメタクリル酸、メタクリロニトリル、アクリル酸エステ

ル、メタクリル酸エステルあるいはビニルモノマーとの共重合体と組合わせて、あるいはマレイン酸とスチレン、マレイン酸とビニルエステルあるいはマレイン酸とビニルエーテルとの共重合体と組合わせて、あるいは特にカルボキシメチルセルロースと組合わせて使用することが考えられる。

本発明のグラフト重合体がそれと組合せられうるその他の増形剤としては、ヒドロキシル基含有ポリカルボン酸たとえばクエン酸またはグルコン酸、および少なくとも2種の置換原子に結合され場合によつてはさらに置換されたホスホナートメチル基またはカルボキシメチル基を含有する増進性置換化合物が挙げられる。後者の増進性置換化合物の場合、それはアミノアルキレン酢酸、アミノシクロアルキレン酢酸ならびにアミノアルキレンホスホン酸、N-スルホアルカンアミノホスホン酸等であり、例示すれば次のものである。ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミノテトラ

酢酸、 β -ヒドロキシエチル-エチレンジアミントリ酢酸、シクロヘキシレンジアミントリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸およびニトリロ-トリス-(メチレンホスホン酸)、1-アミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、N-スルホエタン-1-アミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシ-5-アミノ-2-プロパン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミン-テトラ-(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン-ペンタ-(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミン-テトラ-(メチレンホスホン酸)ならびにこれらの酸の水溶性塩たとえばナトリウム塩またはマグネシウム塩。その他、本発明による新規グラフト重合体の溶液またはエマルジョンは、防汚加工および防霉防止加工のため、成膜の時の防汚防止のためおよび特に少なくとも部分的に合成繊維たとえばポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリルまたはポリビロピレンからなる繊維

品の親水化のためにも使用できる。

さらにまた、本発明の新規なグラフト重合体は、好ましくは過酸化剤またはペル硫酸塩と組合わせてアルカリ性液剤剤に使用することもできる。

さらに、スラリー脱染剤として、染料溶解剤としてあるいはまたゲル化防止剤としても使用することができる。さらにまた、本発明の新規物質の用途として製紙用液剤および繊維の活性成分の増進剤としての使用もある。

以下に本発明を説明するための実施例を記す。実施例中の部は重量部としてパーセントは重量パーセントである。"ppm"は100万当りの部を意味する。

下記の生成物は特許すなわち成分(II)として使用される陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の例である。

A. 陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物

A₁ アルフオール (Alcol) (1014) の1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₂ ステアリルアルコールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₃ 2-エチル-ヘキサノールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₄ ステアリルアルコールの1モルにエチレンオキシド15モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₅ トリデシルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₆ ヒドロアビエチルアルコールの1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₇ アルフオール (2022) の1モルにエ

ステルのアンモニウム塩；

A₁₄ トリブチルフェノールの1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₁₅ ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルアンモニウム塩；

A₁₆ ノニルフェノールの1モルにプロピレンオキシド10モルとエチレンオキシド10モルとを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₁₇ ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド35モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₁₈ ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド50モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₁₉ ノニルフェノールの1モルにプロピレンオキシド15モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

チレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₈ ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₉ ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのジ-(β -ヒドロキシ-エチル)-アミン塩；

A₁₀ ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；

A₁₁ ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；

A₁₂ 2-エチル-n-ヘキサノールの1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物の酸性リン酸エステル；

A₁₃ ブチルフェノールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸

A₂₀ ドデシルフェノールの1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₂₁ ペンタデシルフェノールの1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₂₂ O-フェニルフェノールの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₂₃ p-ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性マレイン酸エステルのナトリウム塩；

A₂₄ p-ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性モノスルホコハク酸エステルのナトリウム塩；

A₂₅ ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性リン酸エステルのアンモニウム塩；

A₂₆ ジベンジルフェノールの1モルにエチレ

ンオキシド12モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；

A₂₇ ジベンジル-(ノニル)-フェノールの1モルにエチレンオキシド15モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；

A₂₈ p-ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド10モルを付加した付加物の酸性リン酸エステル；

A₂₉ ステアリン酸-β-ヒドロキシエチルアミドの1モルにエチレンオキシド15モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₀ 獣脂アミンの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₁ 獣脂アミンの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₂ 獣脂アミンの1モルにプロピレンオキシ

ド3モルとエチレンオキシド5モルとを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₃ 獣脂アミンの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₄ p-デシルアミンの1モルにエチレンオキシド1モルとエチレンオキシド8モルとを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₅ 獣脂アミンの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の酸性スルホコハク酸半エステルのナトリウム塩；

A₃₆ ステアリルアミンの1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物の酸性二硫酸エステルのアンモニウム塩；

A₃₇ p-デシルアミンの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物のモノリン酸エステルとジリン酸エステルとの(1:2)混合物；

A₃₈ ラウリルアミンの1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物のモノリン酸エステルとジリン酸エステルとの(1:2)混合物；

B. 陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物

B₁ 獣脂アミン1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物；

B₂ 獣脂アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物；

B₃ 獣脂アミン1モルにプロピレンオキシド3モルとエチレンオキシド5モルとを付加した付加物；

B₄ p-デシルアミン1モルにエチレンオキシド1モルとエチレンオキシド8モルとを付加した付加物；

B₅ 獣脂アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加し、クロロアセトアミドで四級化された付加物；

B₆ C₁₀-C₂₂-脂肪アミン1モルにエチレ

ンオキシド30モルを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

B₇ ラウリルアミン1モルにエチレンオキシド30モルを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

B₈ ラウリルアミン1モルにエチレンオキシド15モルを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

B₉ ステアリルアミン1モルにエチレンオキシド15モルを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

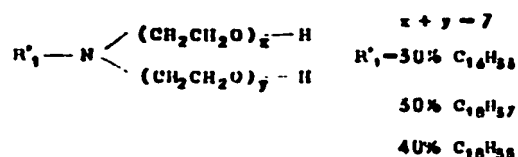
B₁₀ ステアリルアミン1モルにエチレンオキシド1モルとエチレンオキシド30モルとを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

B₁₁ プロピレンオキシド6モルとエチレンオキシド30モルとを付加し、硫酸ジメチルで四級化された付加物；

B₁₂ ステアリルアミン1モルにエチレンオキシド1モルとエチレンオキシド20モルと

を付加し、硫酸ジメチルで内塩化された付加物；

B₃ 下記式の付加物



C. 両性ポリアルキレンオキシド付加物

C₁ 叔炭アミン1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルのアンモニウム塩；

C₂ 叔炭アミン1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルのアンモニウム塩；

C₃ 叔炭アミン1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルのアンモニウム塩；

C₄ 叔炭アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルのアンモニウム塩；

D₆ オレイルアルコール1モルにエチレンオキシド18モルを付加した付加物；

D₇ ブチルフエノール2モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物；

D₈ p-クレゾール2モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物；

D₉ トリブチルフエノール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

D₁₀ オクチルフエノール1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物；

D₁₁ ノニルフエノール1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物；

D₁₂ ノニルフエノール1モルにエチレンオキシド10モルを付加した付加物；

D₁₃ ノニルフエノール1モルにエチレンオキシド10モルとプロピレンオキシド10モルとを付加した付加物；

D₁₄ オレイルアルコール1モルにエチレンオキシド18モルを付加した付加物；

D₁₅ オレイン酸1モルにエチレンオキシド

C₅ 叔炭アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルのクロロアセトアミドで内塩化されたアンモニウム塩；

C₆ C₁₂ - C₂₂ 脂肪族アミン1モルにエチレンオキシド30モルを付加した付加物の両性モノ硫酸エステルの硫酸ジメチルで内塩化されたアンモニウム塩；

D. 非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物

D₁ 2-エチルヘキサノール1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物；

D₂ 2-エチルヘキサノール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

D₃ ステアリルアルコール1モルにエチレンオキシド15モルを付加した付加物；

D₄ アルフォール(8-10)1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

D₅ ヘキサデシルアルコール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

12モルを付加した付加物；

D₁₆ O-フェニルフエノール1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物；

D₁₇ アルフォール(12-14)の1モルにエチレンオキシド5モルとプロピレンオキシド5モルとを付加した付加物；

D₁₈ ひまし油1モルにエチレンオキシド15モルを付加した付加物；

D₁₉ ペンタエリトリール1モルにプロピレンオキシド3モルを付加した付加物；

D₂₀ グリセリン1モルにエチレンオキシド35モルとプロピレンオキシド15モルとを付加した付加物；

D₂₁ C₈ - C₁₁ - オキソアルコール1モルにエチレンオキシド7モルを付加した付加物；

D₂₂ p-ノニルフエノール1モルにエチレンオキシド35モルを付加した付加物；

D₂₃ やし油脂肪酸(2-(N, N-ビス-p-ヒドロキシエチル)アミド)の1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物；

D₂₄ p-ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 5 モルを付加した付加物；

D₂₅ グリセリン 1 モルにプロピレンオキシド 5.8 モルを付加した付加物；

D₂₆ ベンクエリトリトール 1 モルにプロピレンオキシド 5.8 モルを付加した付加物。

実施例 1

オクチルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物（成分 D₁₀）の 1.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g とを 20.0 g の水に溶解して攪拌下且つ窒素雰囲気中で 90℃ までこの溶液を加熱する。この溶液に 60 分間でアクリル酸 4.0 g 中重合化ジベンゾイル 1 g の溶液を滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90℃ に加熱する。しかしして固体物含量が 2.5% の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 2

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシ

ドに加熱する。この溶液に 20 分間でアクリル酸 2.0 g 中重合化ジベンゾイル 0.7 g の溶液を滴下し、そしてさらに 3 時間 90℃ に加熱する。9.5 g の水で希釈しそして 30% の水酸化ナトリウム溶液 8 g を添加して 9.4% の収率に相当する固体分 2.51% の粘性溶液 20.2 g を得る。

乾燥時にこの重合体溶液は透明な、もろいフィルムを与える。

実施例 4

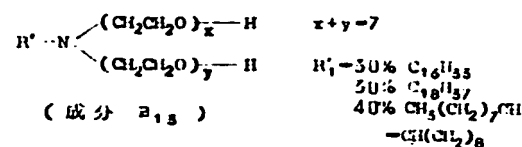
ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 3.5 モルを付加した付加物（成分 D₂₂）の 2.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g とを 20.0 g の水に溶解し、この溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 90℃ まで加熱する。アクリル酸 8.0 g 中重合化ジベンゾイル 2 g の溶液を 60 分間で上記の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90℃ に加熱してから 30% の水酸化ナトリウム溶液 2 g を添加する。添加後に 9.2% の収率に相当する固体

110059-62614 (14)

D 1.0 モルを付加した付加物（成分 D₁₂）の 1.5 g を 15.0 g の水に溶解し、そしてこの溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃ まで加熱する。アクリル酸 3.5 g 中重合化ジベンゾイル 1 g の溶液を 30 分間で上記の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70℃ に加熱する。しかしして固体分 2.52% の粘性溶液 20.0 g を得る。これは 9.4% の収率に相当する。この重合体溶液は乾燥時に残留物として透明無色の、タツクのないフィルムを与える。

実施例 3

水 5.0 g に下配式の付加物 2.0 g を溶解する。



この溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 90

分 20% の粘性溶液 28.4 g が得られる。

この重合体溶液は乾燥すると透明なフィルムを残す。

実施例 5

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 5 モルを付加した付加物（成分 D₂₄）の 2.5 g を 5.0 g の水に溶解し、そしてその溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 90℃ まで加熱する。この溶液に 30 分間でアクリル酸 2.5 g 中重合化ジベンゾイル 1 g の溶液を滴下する。生じたエマルジョンをさらに 3 時間 90℃ に加熱する。10.0 g の水を添加した後に、固体分 2.5% のエマルジョン 20.1 g を得る。これは 9.5% の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが残留物として与えられる。

実施例 6

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 1.0 モルとを付加した付加物の酸性リンジエステル（成分 A₂₀）の 3.0 g を水 5.0 g に

溶解し、そしてこの溶液を真空雰囲気下で攪拌しながら90℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸20g中過酸化ジベンゾイル0.7gの溶液を30分間で滴下する。この溶液をさらに3時間90℃に加熱してから水100gを添加する。しかして固体分25%の粘性溶液200gを得る。これは98.5%の収率に相当する。この混合体溶液は乾燥すると透明なフィルムを成す。

実施例7

グリセリン1モルにプロピレンオキシド58モルを付加した付加物(成分 D_{25})の25gを水100gに溶解して真空雰囲気下で攪拌しながら80℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸25g中過酸化ジベンゾイル1gの溶液を30分間で滴下する。生じたエマルジョンをさらに3時間80℃に加熱し、そして水50gと30%の水酸化ナトリウム溶液1mlとを添加する。この添加後に固体分25%のエマルジョン201gが得られる。

同90℃に加熱する。100gの水で希釈して、そして30%の水酸化ナトリウム溶液5gを添加後、固体分25%の粘性溶液206gが得られる。これは98.6%の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると無色透明なツツクのないフィルムが成る。

実施例10

陽イオン性成分 D_{13} の37.5gを水30gに溶解した溶液を真空雰囲気下で攪拌しながら90℃に加熱する。この溶液に、アクリル酸12.5g中過酸化ジベンゾイル0.5gの溶液を10分間で滴下し、そしてさらに3時間90℃に加熱する。水120gの添加後に固体分25%の粘性溶液200.5gが得られる。これは98.1%の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが成る。

実施例11

ノニルフエニル1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物(成分 D_{11})の10gとノニル硫酸ナトリウム0.5とを140g

これは98.4%の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが成る。

実施例3

ノニルフエニル1モルにエチレンオキシド10モルを付加した付加物(成分 D_{12})の40gを真空雰囲気下で攪拌しながら90℃に加熱する。これに5分間でアクリル酸10g中過酸化ジベンゾイル0.5gの溶液を滴下する。フラスコ内溶液をさらに2時間90℃に加熱する。150gの水で希釈後、固体分25%の粘性溶液200gが得られる。これは98.4%の収率に相当する。この混合体溶液は乾燥すると透明無色の粘性液体を与える。

実施例9

上記と同じ付加物(成分 D_{12})の25gを水50gに溶解し、そして真空雰囲気下で攪拌しながら90℃に加熱する。この溶液に30分間でアクリル酸25g中過酸化ジベンゾイル1gの溶液を滴下し、そしてさらに2時

の水に溶解して真空雰囲気下で攪拌しながら90℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸40g中過酸化ジベンゾイル1gの溶液を30分間で滴下する。生じたエマルジョンをさらに3時間90℃に加熱する。水15gを添加後に、固体分25%のエマルジョン204gが得られる。これは98.2%の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが成る。

実施例12

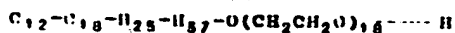
陽イオン性成分 D_{13} の7.5gを水150gに溶解して真空雰囲気下で攪拌しながら70℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸4.25g中過酸化ジベンゾイル0.5gの溶液を30分間で滴下する。さらに3時間70℃に加熱した後、137gの水を加える。しかして98.5%の収率に相当する固体分15%の粘性溶液が得られる。この混合体溶液は乾燥時に透明なフィルムを与える。

実施例13

ノニルフエノール 1 モルにエチレンオキシド 3.5 モルを付加した付加物 (成分 D_{12}) の 2.5 g を 150 g の水に溶解し、そしてこの溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃ に加熱する。アクリル酸 4.25 g 中過酸化ベンゾイル 0.5 g の溶液を 30 分間で上記の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70℃ に加熱したのち、水 132 g を添加する。しかして固体分 1.5% の粘性溶液 332 g が得られる。これは 98.8% の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 14

下記式のポリエチレンオキシド付加物 2.5 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g とを 150 g の水に溶解する。



この溶液を攪拌且つ窒素導入下で 70℃ まで加熱し、そしてアクリル酸 2.4 g とメタクリル酸 2.5 g とに過酸化ベンゾイル 0.5

ラウリル硫酸ナトリウム 1 g および水酸化ナトリウム溶液 (30% 溶液) 5 ml を 20 g の水に溶解し、そして窒素雰囲気下で攪拌しながら 90℃ まで加熱する。この溶液にアクリル酸 4.0 g 中過酸化ベンゾイル 1 g の溶液を 60 分間で滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90℃ に加熱する。しかして固体分 2.0% の粘性エマルジョン 261.5 g が得られる。これは 98% の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 17

成分 D_{13} の 1.0 g を水 150 g に溶解して窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃ に加熱する。この溶液にアクリル酸 4.0 g 中過酸化ベンゾイル 0.5 g の溶液を 30 分間で滴下する。さらに 4 時間 70℃ に加熱したのち、4.5 g の水を加える。しかして固体分 2.03% の粘性溶液 245.5 g が得られる。これは 98.9% の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

g を添加した溶液を滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70℃ に加熱して固体分 2.5% のエマルジョン 200 g を得る。これは 99.2% の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 15

ノニルフエノールに 2 モルのエチレンオキシドを付加した付加物 (成分 D_{11}) の 2.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.7 g とを 140 g の水に投入して窒素導入下で攪拌しながら 90℃ まで加熱する。これに 30 分間でアクリル酸 3.0 g 中過酸化ベンゾイル 1 g の溶液を滴下する。得られたエマルジョンをさらに 3 時間 90℃ に加熱してから水 13 g を添加する。しかして固体分 2.5% の粘性エマルジョン 204 g が得られる。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 16

エチレンオキシド 1.0 モルをノニルフエノールに付加した付加物 (成分 D_{12}) の 1.0 g

実施例 18

ノニルフエノールにエチレンオキシド 9 モルを付加した付加物 2.5 g を水 50 g に溶解して窒素雰囲気下で攪拌しながら 90℃ まで加熱する。この溶液にアクリル酸 2.5 g 中過酸化ベンゾイル 1 g の溶液を 30 分間で滴下する。この反応混合物をさらに 2 時間 90℃ に加熱したのち、9.5 g の水と水酸化ナトリウム水溶液 (30%) 5 ml とを加える。添加後に固体分 2.01% の粘性溶液 251 g が得られる。これは 99% の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

実施例 19

成分 D_{12} の 3.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g とを 150 g に溶解し、そしてその溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 90℃ に加熱する。この溶液にアクリル酸 2.0 g 中過酸化ベンゾイル 1 g の溶液を 30 分間で滴下する。水酸化ナトリウム水溶液 (30%) 1 ml

添加後に固体分25.5%の粘性溶液202.5gが得られる。これは98.2%の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが残る。

実施例20

成分D₁₂の20gを水150gに溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら90℃に加熱する。この溶液に、アクリル酸30g中過酸化ベンゾイル1gの溶液を30分間で滴下する。この反応混合物をさらに2時間90℃で加熱してから、水酸化ナトリウム水溶液(80%)15mlを加える。

しかし、固体分25.5%の粘性溶液202.5gが得られる。これは98.8%の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが残る。

実施例21

成分D₁₂の40gとラウリル硫酸ナトリウム0.5gとを水150gに溶解して窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃まで加熱する。こ

された水30g中ペルオキ二硫酸ナトリウム0.3gの溶液を別個に滴下する。この反応混合物をさらに2時間80℃に、そして1時間90℃に保持する。このあと230gの水を加えて希釈する。しかし、固体分25%の淡色を帯びた粘性溶液520gが得られる。これは100%の収率に相当する。この重合体を乾燥すると透明なフィルムが残る。

実施例22と同様に、ただし成分D₁₂の65gと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸65gとの代りに下記の用剤物質の組合わせを使用して同じく実験上理論的な収量で対応するグラフト重合体を得られた。

- a) 成分D₁₂ 65gとアクリル酸65g
- b) 成分D₁₂ 65gとメタクリル酸65g
- c) 成分A₂₈ 52gとアクリル酸78g
- d) 成分A₁₈ 65gとアクリル酸65g
- e) 成分A₃₁ 65gとアクリル酸65g
- f) 成分A₆ 65gとアクリル酸65g

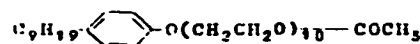
の溶液にアクリル酸10g中過酸化ベンゾイル0.5gの溶液を30分間で滴下する。この反応混合物をさらに5時間70℃に加熱してのち、水酸化ナトリウム水溶液(50%)2mlを加える。固体分25%の低粘性溶液203gが得られる。これは98.4%の収率に相当する。この重合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが残る。

実施例21と同様に操作を行なつて、ただし成分D₁₂の15gとアクリル酸85gとを使用して、実験上理論的な収量で対応する重合体が同じく得られた。

実施例22

ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド10モルを付加した付加物(成分D₁₂) 65gを水65gに溶解して攪拌しながら窒素導入下で80℃まで加熱する。この溶液に水65g中に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸65gを溶解した溶液を30分間で滴下する。同時に、別に準備

a) 下記式

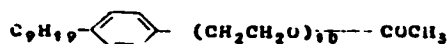


の化合物65gとアクリル酸65g

- b) 成分D₁₂ 65とイタコン酸65g
(これは水酸化ナトリウム溶液(50%)を補助として水150gに溶解された)
- c) 成分D₁₂ 65とマレイン酸65g
(これは水酸化ナトリウム溶液(50%) 22.4gの補助により水150gに溶解された)。

実施例23

過酸化ジベンゾイル0.6gを下記式の化合物40gに溶解する。



この溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃に加熱し、そして無水マレイン酸40gをトルエン125gを溶解した溶液を15分間で滴下する。次いでこの溶液を80℃に

2時間、90℃に1時間保持し、しかるのちトルエンを真空蒸留により除去する。この残留物を237gの水に加熱して溶解する。しかして固相分25%の褐色溶液316gが得られる。これは98%の収率に相当する。この溶液を乾燥すると白色の固体が残る。

実施例 24

成分B₁の5gを水180gに溶解して窒素雰囲気下攪拌しながら80℃に加熱する。この溶液にアクリル酸45g中過酸化ジベンゾイル1gの溶液を30分間で滴下する。この反応混合物をさらに2時間80℃に保持し、ついで90℃に1時間保持する。しかして固相分22%の灰色を帯びた粘性溶液230gが得られる。これは99.5%の収率に相当する。この溶液を乾燥すると透明なフィルムが残る。

実施例 25

ペンタエリトリトールに58モルのプロピレンオキシドを付加した付加物(成分D₂₆)

混合物を80℃で2時間乾燥し、そして160℃で4時間熱処理を行なつた。

このようにして仕上げられた混合物を人工的に汚染させた試験槽に入れて60℃で30分間処理した(浴比1:30)。この試験槽には下記の成分が含まれていた。

洗浄剤	6g/l
ラノリン	1g/l
窒素が過剰のはこり	4g/l
前記実施例2、3、5または	
10のグラフト重合体	1g/l

処理後に混合物を清水でよくすすぎ洗した。ほとんど汚染されていない残物が得られた。

混合物の灰色化度すなわち反射率を分光光度計を用いて測定した。(フィルタ6/461nmにおける最大透過率)。

測定されたそれぞれのパーセント表示による反射率を下表に示す。

10gを水180gに乳濁したエマルジョンを窒素雰囲気下攪拌しながら90℃に加熱する。このエマルジョンにアクリル酸40g中過酸化ベンゾイル1gの溶液を120分間で滴下する。この反応混合物をさらに3時間90℃に保持する。しかして固相分22%の粘性エマルジョン230gが得られる。これは99.5%の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが残る。

使用例

例1 洗剤中の灰色化防止剤としての使用

例

ポリエステル/木綿(65/35)混合織物(165g/m²)を下記成分を含有し且つ溶液中でpH 6に調整された水浴槽に浸漬した。

4, 5-ジヒドロキシー-N, N'-ジメチロールエチレン尿素(45%水溶液)	50g/l
塩化マグネシウム・6H ₂ O	15g/l

溶液ピツクアップは80%であつた。この

使用したグラフト重合体 (実施例番号)	反射率(%)
2	78
3	67
5	65
10	63
重合体無添加	41
汚染されなかつたもの	100

例2 アルコール発酵プロセスのための汚防止剤としての使用例

500mlのメスシリンダーに下記組成よりなる溶液を元加した:

バームチツト水200g中、	
甘酒から取った粗糖	20g
精糖	10g
乾燥パン酵母	2g
実施例7により製造された	
グラフト重合体	50ppm

この組成を発酵のため3時間放置した。この期間中、その液体表面にはグラフト重合体

が適用されているため菌の増殖が全くなかった。菌の増殖はこのグラフト重合体によつて阻害されることは全くなかった。

例3 殺菌剤として用いる試薬の製造

ステアリルアルコール15gとステアリン酸10gとを70℃で溶解しそしてこれを、水72g中に実施例1で製造されたグラフト重合体3gを含有している70℃に温めた溶液に溶解しながら分散させた。このあと攪拌しながら冷却した。

凝状の貯蔵安定な微粒子の分散物が得られた。この分散物は水中できわめて良好に分散可能であり、水性表面上に付与すると自動的に拡散する。

初期濃度濃度が2.7%の殺菌剤として用いる場合、上記殺菌剤を0.05%（絶対乾燥バール法で測定）の量で滅菌液に添加することによつて殺菌濃度は0.5%まで低減された。

例4

シリコン油	10%
実施例1により製造されたグラフト重合体の25%水溶液	40%
2-エチル-n-ヘキサノール	10%
水	40%

添加後、その染色浴のpHを8.5%の苛性ソーダで5.5に調整し、そして30分間で120℃まで加熱した。続いて、この温度で30分間上記の混合物を染色した。しかるのち浴を冷却し、染色された織物をすすぎ洗いで乾燥した。これによつて菌の増殖の低い且つ非常に効果的な染色染色が達成された。

エマルジョン(II)の添加によつて染色系ならびにオーバーフロー槽内は常に菌のない状態に保持され、また浴中に空気が閉じこめられることによる白色腐敗の形成が回避された。

例5

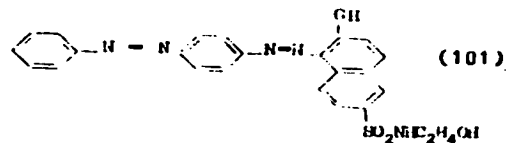
マフ（Maf）染色浴の中でポリ（エチレングリコールテレフタレート）系100gを1200gの水に投入して60℃まで加熱

ビーム染色浴の中でポリ（エチレングリコールテレフタレート）系の織物100gを1000gの水に入れて予加熱した。

ついで浴を70℃まで加熱し、そして下記の添加物を浴に添加した：

下記よりなる混合物	3000g
トリメチルベンゼン	70.0%
パラフィン油	11.1%
p-ノニルフエノール1モルに2モルのエチレンオキシドを付加した付加物の中性硫酸エステルのアンモニウム塩	13.4%
p-ノニルフエノール1モルに9モルのエチレンオキシドを付加した付加物	5.5%

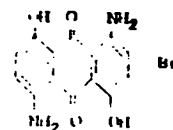
下記式(101)の染料 4000g



下記の成分を含有する水性エマルジョン(II)
300g

した。ついでこの浴に下記の添加物を添加した：

硫酸アンモニウム	2400g
分子量が4200のグリセリンとプロピレンオキシドとの付加物の中性硫酸エステルのアンモニウム塩の70%水溶液	2000g
下記式(102)の染料	3700g



下記成分を含有する水性エマルジョン(II)

450g

シリコン油	15%
2-エチル-n-ヘキサノール	12%
実施例15により製造されたグラフト重合体の35%水溶液	40%
エタノールアミン	3%
水	30%

この場合の pH を 5% 苛性で 5 に調整し、そして 45 分間で 130℃まで加熱した。試いて、この温度で 60 分間上記の糸を染色した。このあと染液を放冷し、そして染色された糸をすすぎ洗いで乾燥した。

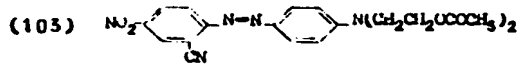
高濃度で一且つ極端な酸性の青色に染色された糸が得られた。

染液、オーバーフロー槽ならびにマフはエマルジョン④の添加によつて完全にガス抜きされた。

例 6

木綿 50% とポリ(エチレングリコールテフタレート) 50% との混合物 100g を HT (高温) ウィンス染色装置内で水性浴 3000g を用いて処理した。使用した水性浴は下記の成分を含有していた:

下記式 (103) の染料 ----- 5.4g



下記式 (104) の染料 ----- 2.7g

エタノールアミン	2%
やし油	1.5%
p-ノニルフェノール 1 モルに	
エチレンオキシド 10 モルを	
付加した付加剤の酸性リン酸	
エステル	1.65%

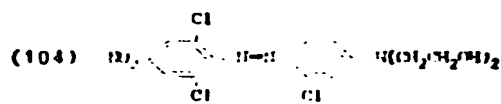
硫酸アンモニウム ----- 6000g

例 4 のエマルジョン (I) ----- 700g

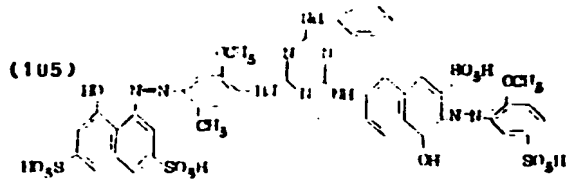
上記の処理浴は pH 5.6 に調整されており、そして処理は 40℃で 20 分間実施された。そのあと浴に硫酸ナトリウム 10g を添加して 40 分間で 115℃まで加熱した。この温度で織物を 30 分間染色しそして浴を冷却した。染色された織物をすすぎ洗ひし、乾燥した。

エマルジョン (I) の添加によつて泡立ちのない染色が実現された。ウィンス内で織物がけ越する時間がなかつたのできわめて均一な染色が達成された。

例 7

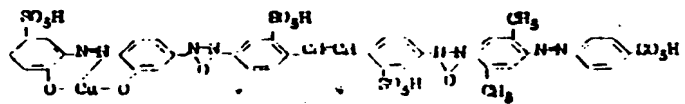


下記式 (105) の染料 ----- 130g



下記式 (106) の染料 ----- 10g

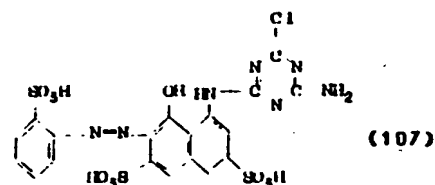
(106)



下記組成の混合物 ----- 3000g

フェニルベンゾエート	1.65%
2-メチルフェニルベンゾエート	3.05%
エチレングリコール	8%
イソプロパノール	1.7%

短浴ジェット染色 (short liquor jet-dyeing) 装置内で木綿トリコット織物 100g を、40℃の脱イオン水 600g に浸漬した。その浴中に塩化ナトリウム 3.6g、下記式 (107)



の染料 5g および例 5 に記載のエマルジョン (2) 0.3g を加えた。

織物を上記のジェット染色装置で温度 40℃において 45 分間染色した。次いで苛性炭酸ナトリウム 0.6g を添加し、そしてさらに 5 分後に水酸化ナトリウムの 3.6% 水溶液 1.2g を添加した。トリコット織物をさらに 40 分間染色したのち、すすぎ洗いと乾燥を行なつた。これによつて均一かつ極端に青色染色されたトリコットが得られた。染

色過程中に被染色物の褪色現象は全く生じなかつた。

例 8

前記式組成を用いて70gの木綿のチーズを30℃の水500gに浸せしめる。この浴に下記の添加物を添加した：

水酸化ナトリウムの30%水溶液 10g
86%の亜硫酸水素ナトリウム 5g
例4に記述のエマルジョン(1) 0.5g
バツトブル 4 (C. I. 69800) と
バツトブル-6 (C. I. 69825) と
の1:3混合物からなる顔料染料 0.5g
(これは水と5gの30%水酸化ナトリウム水溶液で予備分散された)

上記の添加物を一時的に分散させたのち、この染浴を30分間で60℃まで加熱し、そして上記の木綿をこの温度で30分間染色した。続いて、染浴に塩化ナトリウム6gを添加し、その後さらに30分間60℃でその木綿を染色した。このあと、被染色物を温水と

冷水とですすぎ洗いして処理した。これによつて均一且つ明るい青色染色が達成された。

例 9

密閉したウインス内でグレーコットンのニット品100gを2500gの水に浸せし、そして下記成分からなる予備混合液7500gを添加した：

加水分解したポリ無水マレイン酸 4.5%
(50%濃度液)

25%アンモニア水溶液 1.4%

ポリエチレングリコール (分子は

1500)、無水マレイン酸、ペ

ンタエリトリオール1モルにプロ

ブレンオキシド8モルを付加した

付加物およびステアリン酸の割合

生成物の30%水溶液 4.5%

このあと、その浴に水酸化ナトリウムの30%水溶液40gと86%の亜硫酸水素ナトリウム溶液10gとを添加した。次に、例5に記述のエマルジョン(2)を2000g添加

し、そして最後に下記成分からなる増染液を添加した：

水 75g
85%亜硫酸水素ナトリウム水溶液 2500g
30%水酸化ナトリウム水溶液 6g
増染染料、バツトイエロー3 (C. I. 67300) 1000g
増染染料、バツトバイオレット9 (C. I. 60005) 500g

上記の染浴を30分間で70℃まで加熱し、そしてこの温度で上記の木綿を30分間染色した。

このあと染物をすすぎ洗いし、そして冷水で処理した。処理後に均一な染色が得られた。染色されたニット品は予想通りのよい染らかな感度を示し、且つしわがなかつた。

エマルジョン(2)の添加によつて染色系は渾濁のない状態に保持され、そして染色工程中ニット品が浮遊する傾向がなかつた。

例 10 スラツジ脱色処理としての使用例

固形分1.6%の工業下水スラツジ50gに前記実施例16によつて製造されたグラフト重合体を625ppmの量で添加して2時間攪拌した。そのあとスラツジ試料を木綿フィルター (通気面積、210g/m²) 付き漏斗に通して過濾した。この際、濾液をメスシリンダーに過濾した。10分後に39.5gの濾液が捕集された。これに対し、上記のグラフト重合体を添加しない比較試料の場合では、捕集された濾液の量はわずかに13.5gであつた。

例 11 亜硫酸塩処理用の腐防止剤としての使用例

海水のモデルとして7%の塩化ナトリウム水溶液を使用した。この塩化ナトリウム溶液400mlをガラスシリンダーに装填して90℃に加した。次いで減圧孔ガラスフットを通じて1時間につき1.6gの空気を試験槽液中に導入した。3分後に液の高さは3.5cmとなつた。

可溶性シリコン油によつて製造されたグラフト重合体の35 ppmの量では増加したところ少くとも30分間は菌の増殖が防止された。

例1.2

温度が32.7 $^{\circ}$ Cである温度に保たれている工業用水を滅菌浄化槽の活性スラッジ槽に導入して、水で100:1の比に希釈された、例4に記載のエマルジョン(1)をそのスラッジ槽内に噴霧散布した。エマルジョンの使用量は滅菌水量に対して5 ppmとなるように定めた。この添加によつて滅菌の表面の菌の高さを約10乃至20 μ mの一定の高さに保つることが可能となつた。エマルジョン(1)を添加しない場合には、約30乃至60分以内にその活性スラッジ槽から菌があふれ出した。例4のエマルジョン(1)の代りに、例5に記載したエマルジョン(2)を水で100:1に希釈して5 ppmの量で滅菌に散布した場合にも上記と同様な消菌効果が達成された。なお、ここで注意すべきは、上記の強い菌立

では大きいバドル型攪拌器を用いて空気を導入することによつて強制的に生成されたものである。かかる空気の導入はバラスト口試の生物学的分解を可能ならしめるために必要である。

例1.3

1000 μ lの水(温度20乃至25 $^{\circ}$ C)に15 ppmのナトリウムドデシルベンゼンスルホネートを加え、そしてミキサーを用い且つ空気の吹込み(空気32 μ l/時)によりこの水を菌立てた。5分後に菌の高さは10 μ mに達した。これに、前もつて水で100:1の比に希釈されていた例4に記載のエマルジョン(1)を3 ppmの量で添加した。

添加2秒後に菌は完全に消えた。さらにミキサーによる攪拌と空気の吹込みを続けたが30分後においても新たな菌の形成は観察されなかつた。エマルジョン(1)を添加しないで同様の実験を行なつたところ、菌の高さは15 μ m以上に増加した。

例1.4

ガラス・ピーカーに1 μ lの濃液(パルプ工場のアルカリパルプ化からの濃液)を取り、80 $^{\circ}$ Cに加熱し、そして振動ミキサーを用いて菌立てた。

この振動ミキサーを通じて空気が導入された。菌の高さが13 μ mに達した時に例4に記載のエマルジョン(1)あるいは下記組成のエマルジョン(2)をそれぞれ250 ppmの量で添加した。

エマルジョン(2):

シリコーン油	10%
2-エチル-10-ヘキサノール	10%
潤り度が38 μ mのシロキサン-オキシアリキレン	
混合物	2%
(シリコン表面活性剤LS46)	
実施例15により製造された	
グラフト重合体の35%水溶液	40%
エタノールアミン	5%

水

35%

添加後、菌は完全に消え、その後の菌立ちは抑制された(持続効果)。これに対し、従来公知のシリコーン消菌剤エマルジョンを使用した場合には即時的消菌効果が達成されるが、しかし持続的菌防止効果はない。本発明によるエマルジョン(1)または(2)の特別な効果はそれが非常にアルカリ性であることに帰することができ、濃液のpHは約13.5である。

例1.5

工業排水処理装置では、空気から放出される炭素および界面活性剤によつて菌増殖する菌の菌が生成される。例4に記載したエマルジョン(1)または例1.4に記載したエマルジョン(2)を400 ppmの量で添加することによつてかかる菌の増殖を完全に抑制することができた。

例1.6 汚染防止効果を有する薬剤としての使用例

カーボンブラックとモータオイルとで人工的に汚したポリエステルと木綿との混合織物の試料布片を下記の洗滌法により洗滌した。

試 薬 : ANIBA 四塩化色液

洗滌保持時間 : 60℃に30分間

活性剤使用量 : 各1リ/ℓ

pH 値 : 炭酸ナトリウムで10に調整

溶 比 : 1 : 20

洗滌終了後、各試料布片を別々に冷水ですすぎ洗いし、脱水し、そして乾燥した。乾燥後試料布片の色の差異をDIN (ドイツ工業規格) 6174 に従って測定した。結果を次の表に示す。洗滌されなかつた試料布片は反射率が0である。この数が大きければ大きいほど洗滌効果がより高いことを示す。

洗滌剤 / 洗滌物質	DIN 6174 に よる反射率
活性物質添加なし、 パーマチット水のみ	10.49
ノニルフエノール1モルに エチレンオキシド9モルを 付加した付加剤	26.07
実施例21によるグラフト重合体 (通称のもの)	29.0
実施例12によるグラフト重合体	29.37
実施例17によるグラフト重合体	30.5
実施例3によるグラフト重合体	31.77
実施例2によるグラフト重合体	30.15
実施例5によるグラフト重合体	30.77
実施例18によるグラフト重合体	35.38
実施例19によるグラフト重合体	35.35
実施例20によるグラフト重合体	32.46
実施例21によるグラフト重合体	34.0

グラフト重合体の洗滌効果がノニルフエノールグリコールエーテルのそれよりもすぐれているのは、そのグラフト重合体が溶解分離

された汚れの再付着をも良好に防止するためである。

例 1.7 ポリアミド染じゆうたんの静電防 止

ポリアミド6、6製のじゆうたんを下記成分を含有している洗剤 (溶比 1 : 40) で40℃の温度において30分間洗滌した。

1-ベンジル-2-ヘプタデシル-ペンズ
イミダゾール-ジスルホンナトリウムと
ココ脂肪酸ジエタノールアミドとの2 : 1
混合剤 ----- 1 g / ℓ
リン酸トリナトリウム ----- 1 g / ℓ
エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩
----- 1 g / ℓ

次にこの予備洗滌したじゆうたんの100gの試料を下記の水性溶液で処理した：

100%の乾燥物質としての、実施例20
によつて製造されたグラフト重合体--1 g、
酢酸ナトリウム ----- 5 g、
パーマチット水 ----- 4 g

とから調製し、そして酢酸で pH 5 に調整された水性溶液。

この処理は静電測定で30分間実施された。処理後、そのじゆうたん試料を水洗いし、そして乾燥した。このようにして処理されたじゆうたんの静電電荷は870ボルトであつた。これに対し、予備洗滌のみのじゆうたんの静電電荷は8350ボルトであつた。

例 1.8

人工的に汚染された25gの木綿織物 (BMPA・試験布、これはカーボンブラック、鉱油、タンパク、インクおよび脂肪酸で汚されている) および同じく25gの木綿織物の試験布片とを洗滌液に入れて40℃の温度で30分間洗滌した。使用した洗滌液は、濃度が10乃至11°ドイツ硬度の水100ml、実施例9によるグラフト重合体の25%水溶液98%とカルボキシメチルセルロース2%とからなる液体洗滌剤0.4gおよび直塩2gのガラス玉50gを含有していた。さらに、

この洗剤液は炭酸ナトリウムでpH 10に調整されていた。洗剤液、すすぎ洗いで洗滌した。

洗滌効果を、汚染されていた試験布が洗滌によって白くなった程度に基いて評定した。判定尺度としては05（英国標準規格）2662/1961のグレースケールが使用された。この判定法では最高の効果（本例に於ける試験布では実証上達成不可能である）に対して評点5が与えられ、そして最低の効果（洗滌使用効果ゼロ）に対して評点1が与えられる。

上記により洗滌された試験布片の処理後の評点は4であつた。

洗滌布片の汚れを色学的方法により判定した。この場合その白色度（チバガイギー法による）が測定された。

洗滌前の洗滌布片の白色度は72であつた。洗滌後に測定された洗滌布片の白色度は70であつた。これは、形成されたよごれの洗滌

布片への再付着が実証上全くなかつたことを意味する。

上記例で使用された洗剤液の代りに下記の洗剤液、即ちまたは①を使用した場合にも上記と同様な結果が得られた。

洗剤液の組成：

実施例20によるグラフト重合体（100%）	50%
過水ウ酸ナトリウム	20%
メタケイ酸ナトリウム	5%
セッケン粉末	2%
カルボキシメチルセルロース	1%
けい元増白剤	0.1%
塩化ナトリウム	21.9%

洗剤液の組成：

実施例20によるグラフト

重合体（100%）	40%
過水ウ酸ナトリウム	15%
メタケイ酸ナトリウム	5%
セッケン粉末	2%
カルボキシメチルセルロース	1%

けい元増白剤	0.1%
リン酸ペンタナトリウム	31.7%
ケイ酸マグネシウム	0.2%

洗剤液の組成：

実施例9によるグラフト重合体（25%）	72%
オキソアルコールたとえば2-エチル-	
ヘキサノール1モルにエチレンオキシド	
3モルを付加した付加剤	28%

例19

ポリエステルと木綿との混紡布をカーボンブラックとモータオイルとで人工的に汚した試料を下記方法により洗滌した：

使用装置：A H I R A 固形染色機

温度保持時間：60℃に30分間

pH値：炭酸ナトリウムでpH 10に調整

倍比：1：20

水硬度：10°ドイツ硬度

洗滌後にすすぎ洗いし、脱水し、そして乾燥した。次いでD I N 6 1 7 4 に従つて色の色を測定した。洗滌される前の布は反射率が

りである。得られた反射率の値が大きければ大きいほど洗滌効果がよりすぐれていることを意味する。

洗剤の使用量と得られた結果を次表にまとめて示す。

使用量 g/l	洗 剤 液 質 (または組合せ)	色 差 DIN6174に よる反射率
2	1-ベンジル-2-ヘプタデシル- ペンタエリトール-ジスルホン酸 のナトリウム塩	1.9
3	実施例22、過水ウ酸によるグラフト 重合体	23.9
0.5	実施例22、過水ウ酸によるグラフト 重合体	20.6
0.5	実施例22、過水ウ酸によるグラフト 重合体	24.4
0.5	実施例22、過水ウ酸によるグラフト 重合体	24.4
0.7	N-ミリスチル-N、N-ジメチル- アミノオキシド	

手続補正書

昭和58年10月5日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第121745号

2. 発明の名称 ^{水溶性または水中分散性グラフト重合体、}
^{その製造法及び用法}

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 スイス国、バーゼル 4002、

クレーベックストラーセ 141

氏名 チバーガイギ アクチエンゲゼルシャフト

(名称)

4. 代理人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル209号室

氏名 弁護士 岡 部 正 夫

(6144)

電話 (213) 1561(代)

5. 補正の対象 「明細書」

6. 補正の内容 別紙のとおり

明細書の添付内容に変更なし



(1) 別紙の通り、印書せる明細書1通を提出致します。

上申： 出願当初手書の明細書を提出致しましたので、此度タイプ印書明細書と差替え度く上申致します。

手続補正書

昭和58年10月5日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第121745号

2. 発明の名称 ^{水溶性または水中分散性グラフト重合体、}
^{その製造法及び用法}

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 スイス国、バーゼル 4002、

クレーベックストラーセ 141

氏名 チバーガイギ アクチエンゲゼルシャフト

(名称)

4. 代理人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル209号室

氏名 弁護士 岡 部 正 夫

(6444)

電話 (213) 1561(代)

5. 補正の対象 (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

(1) 「特許請求の範囲」を別紙の如く訂正する。

2 特許請求の範囲

1. グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも20重量%の親水性の、1個の炭素原子に結合された、グラフト成分と、該グラフト成分と2乃至200の $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ 基を有するポリグリコールエーテル鎖を介して結合されている少なくとも1つの疎水性残基とを有することを特徴とする水溶性または水中分散性グラフト重合体。
2. 該グラフト成分が酸性の水溶性付与基を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のグラフト重合体。
3. その幹鎖内に、1個の疎水性置換基を持つ陽イオン性、陰イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の

残基と、該ポリグリコールエーテル鎖の各炭素原子にグラフトされた、エチレン不飽和性の重合可能なスルホン基またはカルボン基またはその無水物から由来した構造要素の鎖とを含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項または2項に記載のグラフト重合体。

4. その幹鎖内に、1個の疎水性置換基を持ちそしてその第2末端ヒドロキシル基が非置換である非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のグラフト重合体。

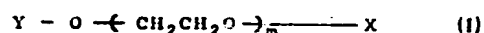
5. その幹鎖が、少なくとも8個の炭素原子を有する脂肪族モノアルコール、3乃至6個の脂肪族アルコール、場合によつてはアルキル、ベンジルまたはフェニルによつて置換されたフェノールまたは8乃至22個の炭素原子を有する脂肪酸の1モルにアルキレンオキシド2乃至200モルを付加し

た付加物の残基から成ることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のグラフト重合体。

6. その幹鎖が、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは脂肪酸の1モル、あるいはアルキル部分に全部で4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至40モルを付加した付加物の残基からなることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載のグラフト重合体。
7. その幹鎖内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、または少なくとも1つのベンジル基、フェニル基または少なくとも4個の炭素原子を有するアルキル基を持つフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至100モルを付加した付加物のエステルまたはその塩の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記

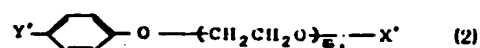
載のグラフト重合体。

8. その幹鎖内に、式



(式中、Yは8乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、アルキル部分に4乃至16個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたは0-フェニル-フェニルを意味し、Xは硫素含有無機酸の残基または有機酸の残基を意味し、そしてmは2乃至40好ましくは2乃至15の数である)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のグラフト重合体。

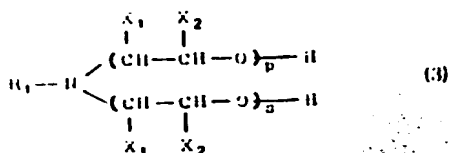
9. その幹鎖内に、式



(式中、Y'はオクチルまたはノニルを意味し、nは2乃至15の数意味し、そしてX'は硫素またはオルトリン酸から誘導さ

れたものであり、そしてこの付加物は遊離酸、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として存在する)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のグラフト重合体。

10. その幹鎖内に、式



(式中、 R_1 は10乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルを意味し、 X_1 と X_2 とはその一方が水素またはメチルそして他方が水素を意味し、そして ρ と σ とは $\rho + \sigma$ の合計が3乃至25である整数を意味する)の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

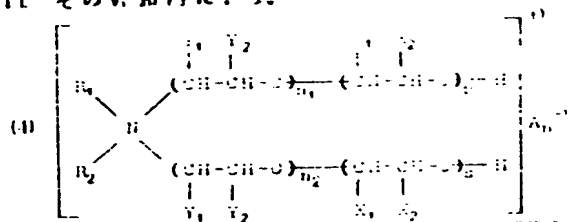
ρ と σ とは $\rho + \sigma$ の合計が3乃至25である整数である)の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

12. その幹鎖内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ塩酸エステルの残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

13. その調鎖内に、グラフトされたモノマーとして3乃至5個の炭素原子を有するモノカルボン酸そして好ましくはグラフトされたメタクリル酸またはアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載のグラフト重合体。

14. その調鎖内にグラフトされたアクリル酸

11. その幹鎖内に、式



(式中、

R_1 は10乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、

R_2 は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル、2乃至4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはベンジル、

Y_1 と Y_2 とは一方が水素そして他方がフェニル、

X_1 と X_2 とは一方が水素またはメチルそして他方がフェニル、

A_n^- は無機酸または有機酸特に強酸または有機スルホン酸の陰イオン、

n_1 と n_2 とは0または1、そして

を含有することを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のグラフト重合体。

15. その幹鎖内に5乃至80重量パーセントの陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物を、そして調鎖内に95乃至20重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至14項のいずれかに記載のグラフト重合体。

16. その幹鎖内に5乃至50重量パーセントのポリアルキレンオキシド付加物を、そして調鎖内に95乃至50重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載のグラフト重合体。

17. その幹鎖内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、またはアルキル部分に4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルに2乃至40モルのエチレンオキシドを付加

した、或いは10乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに3乃至40モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を、そして側鎖内に、そのグラフト重合体の重量を基準にして少なくとも30重量パーセントのグラフトされたアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト重合体。

18. 幹鎖としてオクチルフエノールまたはノニルフエノールの1モルに2乃至35モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載のグラフト重合体。

19. 特許請求の範囲第1項乃至18項のいずれかに記載のグラフト重合体を含有することを特徴とする水性の溶液またはエマルジョン。

20. 水溶性または水中分散性グラフト重合体の製造法において、

(1) 1つの疎水基と2乃至200の $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ -O- \\ | \end{array}$ 基とを有する1つのポリグリコールエーテル鎖とを含有している陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性のポリアルキレンオキシド付加物を、

(2) グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも20重量パーセントの、親水基を含有するエチレン不飽和性で重合可能なモノマーと一緒にし、そして触媒の存在で重合させることを特徴とする方法。

21. 触媒として遊離基形成有機または無機の開始剤、好ましくは過酸化ジベンゾイルを使用することを特徴とする特許請求の範囲第20項に記載の方法。